

03500.017395.



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
KIMIHIRO YOSHIMURA ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 10/616,944	)	
	:	
Filed: July 11, 2003	)	
	:	
For: ELECTROPHOTOGRAPHIC	)	
PHOTOSENSITIVE MEMBER,	:	
PROCESS CARTRIDGE AND	)	
ELECTROPHOTOGRAPHIC	:	
APPARATUS	)	September 19, 2003

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following Japanese application:

2002-205788, filed July 15, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 376448v1

10/616, 944

CF0 17395 US  
sei

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   7 月 1 5 日  
Date of Application:

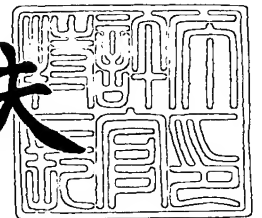
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 0 5 7 8 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 0 5 7 8 8 ]

出   願   人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 3 9 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 4399136

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/06  
G03G 15/00

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 ▲吉▼村 公博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 森川 陽介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 田中 大介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 中田 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 池末 龍哉

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007  
**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社  
**【代表者】** 御手洗 富士夫

**【代理人】**

**【識別番号】** 100065385  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 山下 穰平  
**【電話番号】** 03-3431-1831

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 010700  
**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 9703871

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

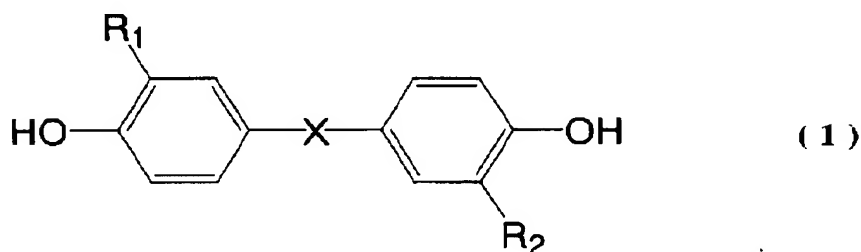
【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の最表面層が電荷輸送材料及びヒドロキシメチル基 2 個以上を有するポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 前記ビスフェノール化合物が下記式 (1) で示される請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【化 1】



(式中、Xは単結合若しくは 2 価の結合基を示し、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、アリール基、ビニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を示す)

【請求項 3】 前記式 (1) のビスフェノール化合物において、結合基 X が炭素数 3 個以上で構成される 2 価の結合基である請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

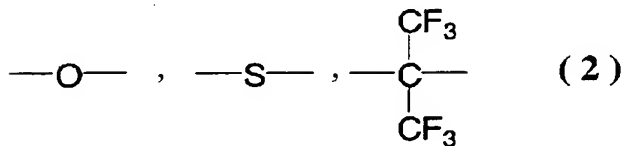
【請求項 4】 前記式 (1) のビスフェノール化合物において、結合基 X が環状構造を持つ炭素数 5 個以上で構成される 2 価の結合基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記式 (1) のビスフェノール化合物において、結合基 X が芳香環構造を有する 2 価の結合基である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記式 (1) のビスフェノール化合物において、結合基 X が

下記式(2)の中より選ばれる2価の結合基のいずれかである請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【化2】



【請求項7】 前記式(1)のビスフェノールユニットがメチレン結合を介してオリゴマー化している請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項8】 最表面層に含有される電荷輸送材料が、ヒドロキシ基を含有する化合物である請求項1～7のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項9】 最表面層に含まれるヒドロキシ基含有電荷輸送材料が、ヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料である請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項10】 最表面層に含まれるヒドロキシ基含有電荷輸送材料が、フェノール性残基を少なくとも1つ有する電荷輸送材料である請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも1つの手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、特定の構造を有するポリヒドロキシメチル化合物と電荷輸送材料とを含有する最表面層を有する電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

電子写真プロセスは、導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体上に対する帯電、露光による潜像形成、トナーによる現像像の形成、紙を主とする被転写材への転写、及び転写残トナーの除去（クリーニング）／回収によって構成されている。ここで使用される電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた所要の感度、電気特性、光学特性を備えていることが要求されるが、更に繰り返し使用される電子写真感光体にあつては、特に電子写真感光体の最表面層には帯電、トナー現像、転写材への転写、残存トナーのクリーニングといった電氣的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐性が要求される。具体的には、摺擦による傷や摩耗、放電を伴う帯電方式を利用する場合には、特に高湿下で発生するオゾンや $\text{NO}_x$ による化学的な劣化に対する耐性が要求される。更に、繰り返し行われる残存トナーのクリーニング時には、電子写真感光体表面へのトナー付着や、ブレードクリーニングを行う際のブレードめくれといった問題があるため、表面の滑り性、離型性、耐汚染性といった特性が要求される。

**【0003】**

このような要求に応えるために、電子写真感光体の最表面層の材料として、フッ素系樹脂に代表されるような離型性、滑り性に優れた樹脂や、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、不飽和エステル材料等に代表されるような高硬度の樹脂材料を用いることが広く提案されている。

**【0004】**

しかし、先に述べたような種々の特性を満たすような材料は未だ見いだされていない。例えば、フッ素系樹脂単独では硬度が低く傷の発生を押さえることは困



難であるし、更に一般溶剤に難溶であるために成膜が容易ではない。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、アルコキシシランの高い反応性を利用した硬化性シリコーン樹脂のような高硬度な材料を電子写真感光体に用いた例が報告されているが、これらの樹脂は滑り性や、高湿下での電気特性、あるいは離型性といった面で十分ではなかった。更に、これらの硬化性材料は水酸基との反応性が高いため感光層を塗布する際の溶剤の制約があり、また、特に水分の影響により硬化反応が徐々に進行するため、塗工液の安定も劣っており電子写真感光体の生産性という点においても問題があった。

#### 【 0 0 0 6 】

また、例えば、ジアリルフタレート樹脂のプレポリマーのような不飽和結合の開裂を利用して硬化膜を形成する材料は、一般的にラジカル重合性であり、この材料を用いた塗工液は水分に対しては比較的安定なものの、空気中の酸素による重合阻害効果による膜表面での硬化不良、光開始剤を用いた場合に光照射による炭素－炭素結合の切断反応等により、絶縁抵抗等の電気特性の不安定な硬化物しか得られない。そのため、表面自由エネルギーの上昇による転写効率の低下や吸湿による画像ボケといった問題があった。

#### 【 0 0 0 7 】

一方、電子写真感光体の最表面層に用いる材料としては、上述の硬度、耐摺擦性や滑り性といった表面的な特性のみならず、最表面層内部においても電荷の移動を滞らせることが無いような電気的特性が求められる。ここで、最表面層に電荷を移動させる機能が無い場合には、感光層内部に電荷の蓄積を生じ、帯電－露光の電子写真プロセスを繰り返すことで、残留電位の上昇を招き、画像品を低下させることになる。

#### 【 0 0 0 8 】

この点を解決するため、最表面層中に電荷輸送材料を含有させる方法が提案されているが、例えばアルコキシシラン類に電荷輸送材料を添加して硬化を行った場合には、電荷輸送材料とシロキサン成分との相溶性が悪い場合が多く、また、ウレタン樹脂のような極性の高いユニットを含む樹脂中に電荷輸送材料を含有さ

せた場合は、電荷輸送材料による電荷の移動度が低減し、満足な電子写真特性を得られないのが実情である。

#### 【0009】

更に、熱硬化性樹脂の中には、加熱処理を施すだけでは不十分で、硬化促進剤や重合開始剤といった硬化触媒を添加させなければならない材料が種々見受けられる。しかしこのような硬化触媒が硬化膜中に残留した場合には、微量でも電荷の移動を阻害したり、あるいは硬化膜の電気抵抗が低下すると言った弊害を招く可能性がある。一方、硬化触媒を一旦添加した塗料は、常温においても徐々に反応が進行し易い傾向にあり、結果として塗料安定性が悪くなり、大量に塗料を製造、保管することが困難となる弊害も発生する。

#### 【0010】

また、特開平10-228126号公報等においては、フェノール性水酸基やヒドロキシアルキル基を含有する電荷輸送材料を電子写真感光体表面層に含有する例が開示されてはいるが、これらの電子写真感光体においても、未だ近年の高耐久、高生産性、高画質化の要求には応じられてはおらず、機械的強度や残留電位、生産性等の点の全てを十分に満足できていないのが実情である。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化性触媒を加えることなく、耐摩耗性に優れ、傷等が発生しないだけの硬度を有し、なおかつ電子写真感光体本来の電荷輸送性を低下させない硬化型の最表面層を有する電子写真感光体を提供することである。

#### 【0012】

本発明の別の目的は、高い生産性で塗布することができる最表面層を有する電子写真感光体を提供することである。

#### 【0013】

本発明の更に別の目的は、上記特性を有する電子写真感光体により構成されるプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

#### 【0014】

##### 【問題を解決するための手段】

本発明に従って、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の最表面層が電荷輸送材料及びヒドロキシメチル基 2 個以上を有するポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0015】

また、本発明に従って、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0017】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するポリヒドロキシメチル化合物と電荷輸送材料を用いて形成した最表面層を用いることにより、上記の問題を解決できることを見出すに至った。

【0018】

即ち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の最表面層が電荷輸送材料及びヒドロキシメチル基 2 個以上を有するポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物を用いて設けられていることを特徴とする電子写真感光体により構成される。

【0019】

このポリヒドロキシメチルビスフェノール化合物は、加熱処理を施すことにより、ヒドロキシメチル基同士の縮合反応によりエーテル結合、若しくは更に縮合反応が進みメチレン結合を形成したり、あるいはヒドロキシメチル基とフェノール性水酸基のオルト位やパラ位の水素原子との縮合反応によりメチレン結合を形成するが、これらの縮合反応が種々の分子間で起こることにより、架橋密度の高い三次元硬化膜を得ることができる。これらの縮合反応は、本質的に空気中の水分や酸素により阻害されることもなく、また電荷輸送材料を添加した系においても十分に進行する反応である。ポリヒドロキシメチルビスフェノール化合物の加熱処理による架橋反応においては、熱硬化性に一般的に用いられるような硬化触

媒を特に添加する必要が無いという特徴を有する。従って、本発明の化合物を電子写真感光体表面層として用いる場合には、残留硬化触媒に起因する残留電位の上昇や最表面層の抵抗低下といった問題も発生しない。

【0020】

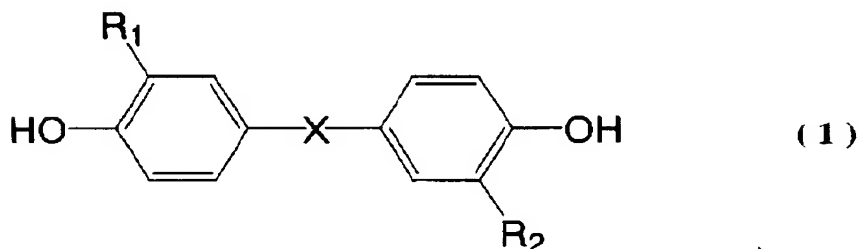
また、本発明のポリヒドロキシメチルビスフェノール化合物は、硬化触媒を加える必要が無いことや、ヒドロキシメチル基自体が、イソシアネートやシリコーン樹脂とは異なり水分に対する安定性も十分にあるため、塗工液の安定性においても優れていることを見出した。

【0021】

上述のビスフェノール化合物の骨格は、下記式(1)で示される構造を有する。

【0022】

【化3】



【0023】

式中、Xは単結合若しくは2価の結合基を、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、アリール基、ビニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を表す。

【0024】

更に、式(1)のビスフェノール化合物において、結合基Xが炭素数3個以上で構成される2価の結合基であれば、これらの化合物より得られるポリヒドロキシメチル化合物の溶解性が向上し、より生産性に優れる塗工液の調製が可能となり好ましい。

【0025】

また、式（１）のビスフェノール化合物において、結合基Xが環状構造を持つ炭素数5個以上で構成される2価の結合基であれば、これらより得られるポリヒドロキシ化合物の溶解性の向上と共に、これらのポリヒドロキシ化合物用いて得られる最表面層の強度が一段と向上するため好ましい。

#### 【0026】

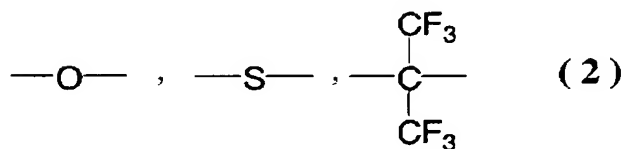
また、式（１）のビスフェノール化合物において、結合基Xが芳香環構造を有する2価の結合基であれば、これらより得られるポリヒドロキシ化合物と共に含有せしめる電荷輸送材料との相溶性が向上し、更に芳香族ユニットが増えることによる電子分極の高まりにより、最表面層における電荷の輸送能力が一段と向上するため好ましい。

#### 【0027】

式（１）のビスフェノール化合物において、結合基Xが下記式（２）の中より選ばれる2価の結合基の何れかであれば、ヘテロ原子により、これらのポリヒドロキシ化合物用いて得られる最表面層の強度が一段と向上するため好ましい。

#### 【0028】

##### 【化4】

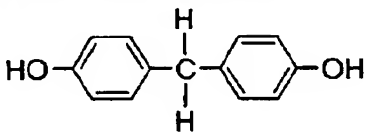
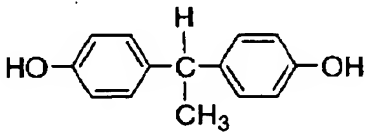
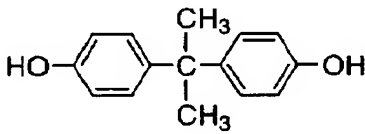
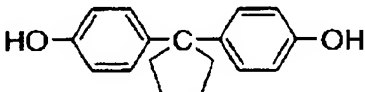
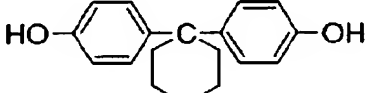
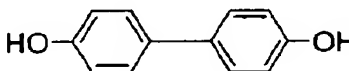
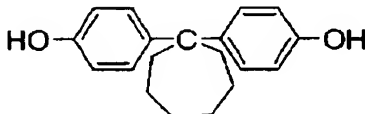


#### 【0029】

以下に、本発明で用いられるポリヒドロキシメチル化ビスフェノール化合物の骨格となる式（１）で示されるビスフェノール化合物を例示するが、本発明は以下の化合物のみに限定されるものではない。

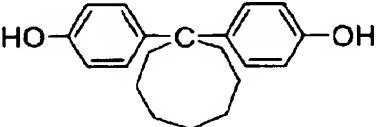
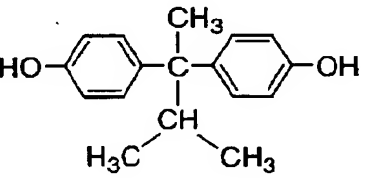
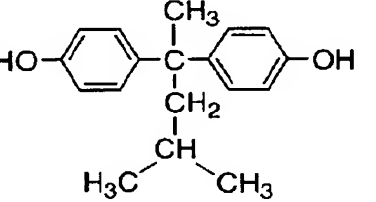
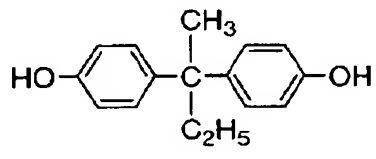
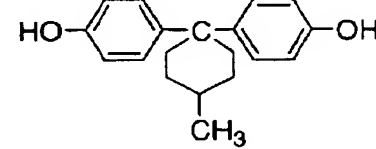
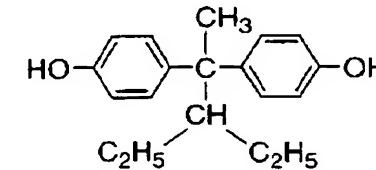
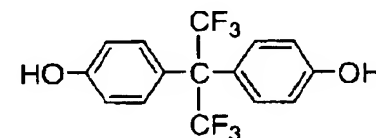
#### 【0030】

## 【化 5】

No.	化 合 物 例
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	
B-5	
B-6	
B-7	

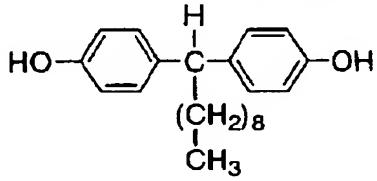
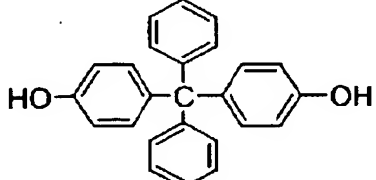
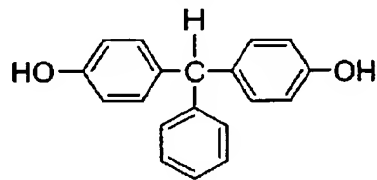
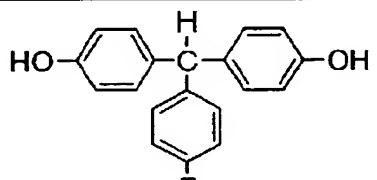
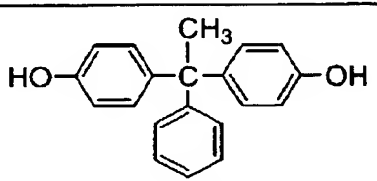
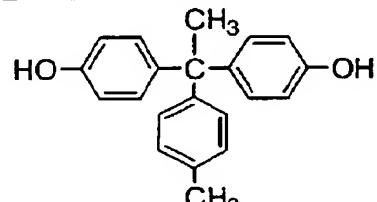
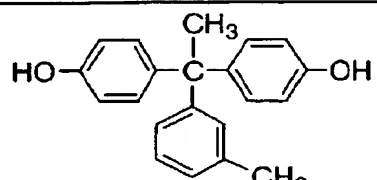
【0031】

## 【化 6】

No.	化 合 物 例
B-8	
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	
B-13	
B-14	

【 0 0 3 2 】

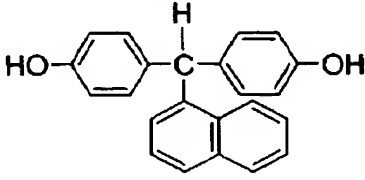
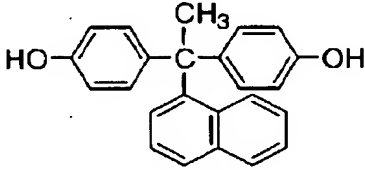
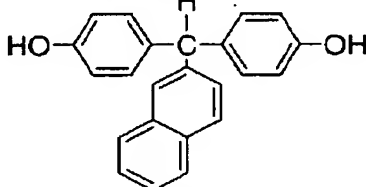
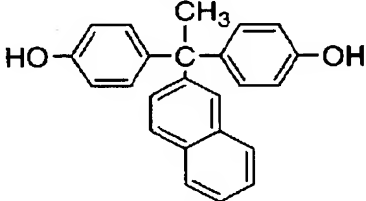
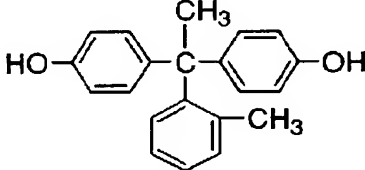
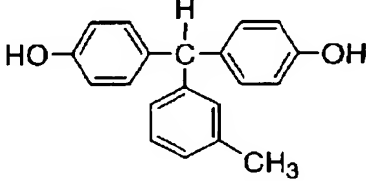
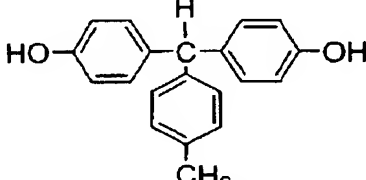
## 【化 7】

No.	化 合 物 例
B-15	
B-16	
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	
B-21	

【0033】

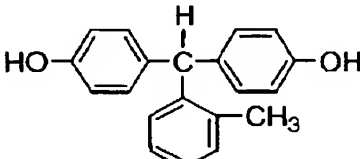
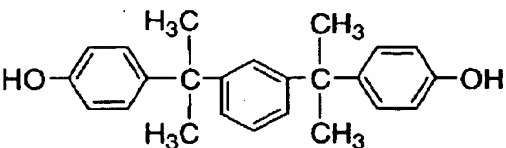
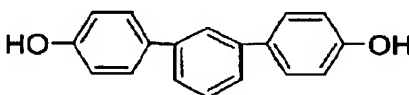
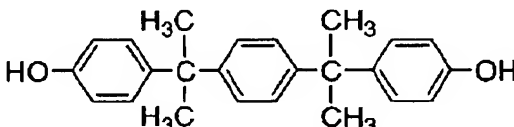
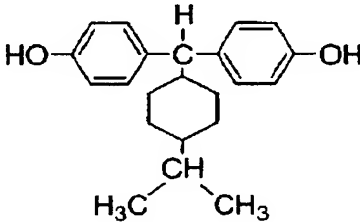
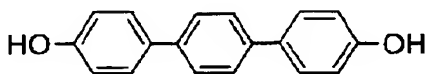
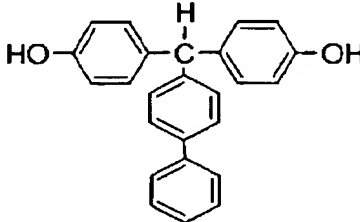


## 【化 8】

No.	化 合 物 例
B-22	
B-23	
B-24	
B-25	
B-26	
B-27	
B-28	

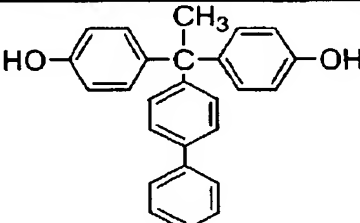
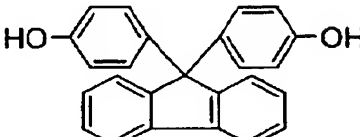
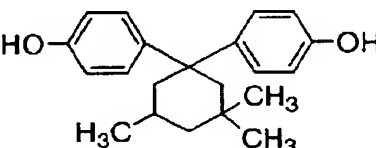
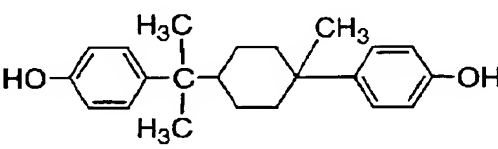
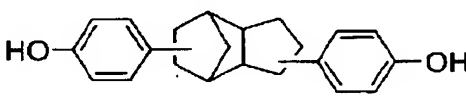
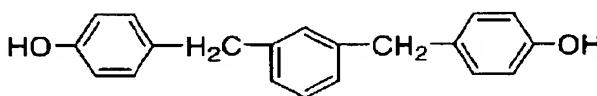

【0034】

## 【化 9】

No.	化 合 物 例
B-29	
B-30	
B-31	
B-32	
B-33	
B-34	
B-35	

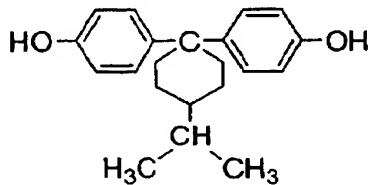
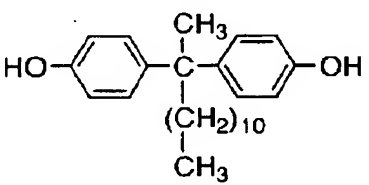
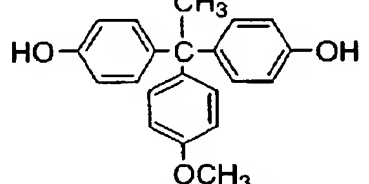
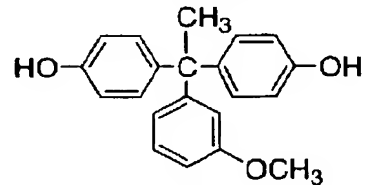
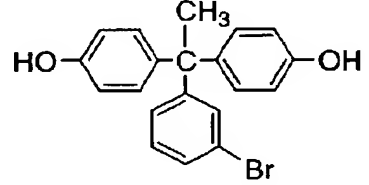
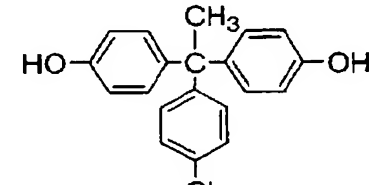
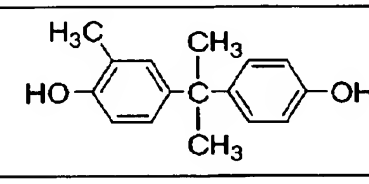
【0035】

## 【化 10】

No.	化 合 物 例
B-36	
B-37	
B-38	
B-39	
B-40	
B-41	
B-42	

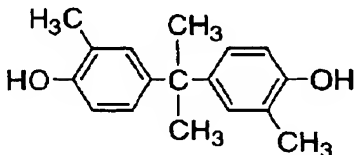
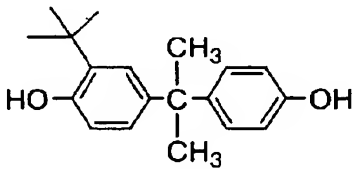
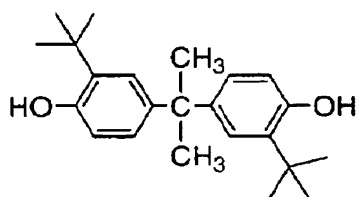
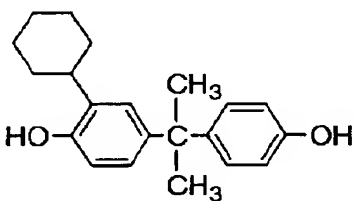
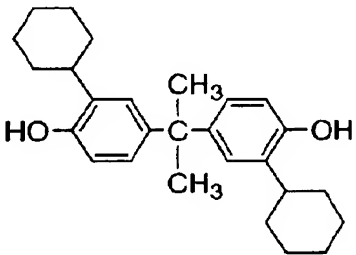
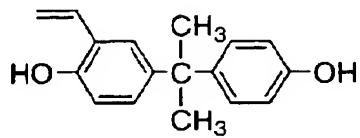
【0036】

## 【化 11】

No.	化 合 物 例
B-43	
B-44	
B-45	
B-46	
B-47	
B-48	
B-49	

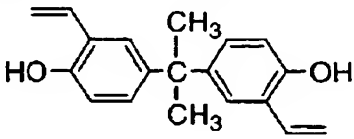
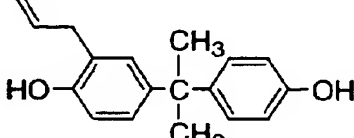
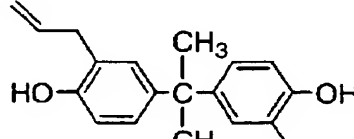
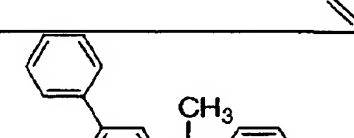
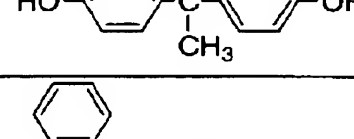
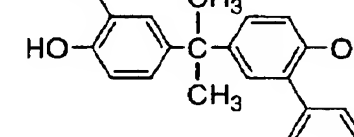
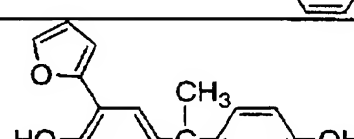
【0037】

## 【化 1 2】

No.	化 合 物 例
B-50	 <chem>Cc1cc(O)ccc1C(C)(C)c2cc(O)c(C)cc2</chem>
B-51	 <chem>CC(C)(C)c1cc(O)ccc1C(C)(C)c2cc(O)ccc2C(C)(C)C</chem>
B-52	 <chem>CC(C)(C)c1cc(O)ccc1C(C)(C)c2cc(O)c(C(C)(C)C)cc2C(C)(C)C</chem>
B-53	 <chem>C1CCCCC1c2cc(O)ccc2C(C)(C)c3cc(O)ccc3C1CCCCC1</chem>
B-54	 <chem>C1CCCCC1c2cc(O)ccc2C(C)(C)c3cc(O)c(C1CCCCC1)cc3C1CCCCC1</chem>
B-55	 <chem>C=Cc1cc(O)ccc1C(C)(C)c2cc(O)ccc2</chem>

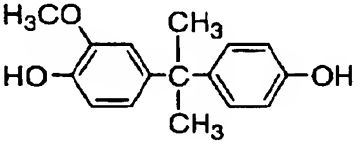
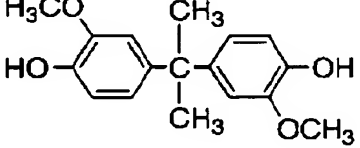
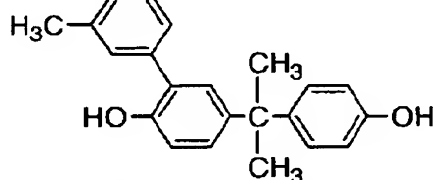
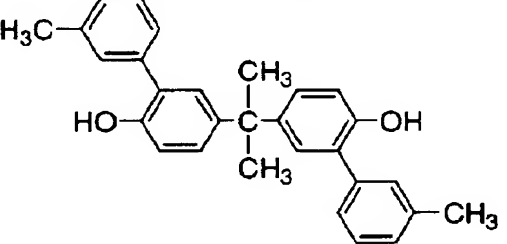
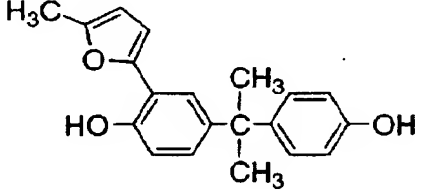
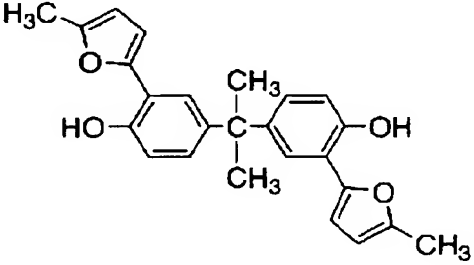
【 0 0 3 8 】

## 【化 13】

No.	化 合 物 例
B-56	
B-57	
B-58	
B-59	
B-60	
B-61	
B-62	

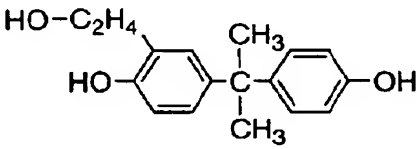
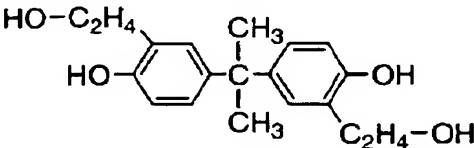
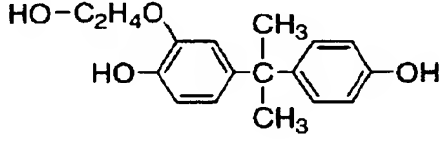
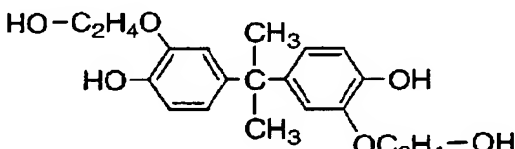
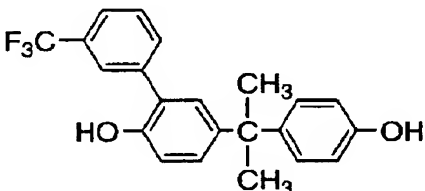
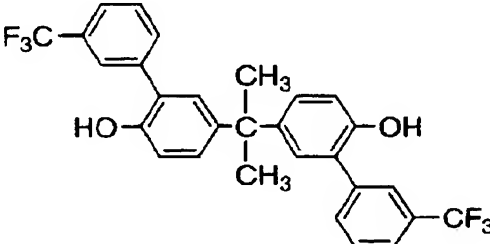
【0039】

## 【化 1 4】

No.	化 合 物 例
B-63	 <chem>COc1cc(O)ccc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2OC</chem>
B-64	 <chem>COc1cc(O)ccc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2OC</chem>
B-65	 <chem>Cc1ccc(O)cc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2C</chem>
B-66	 <chem>Cc1ccc(O)cc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2C</chem>
B-67	 <chem>Cc1ccc(O)cc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2C</chem>
B-68	 <chem>Cc1ccc(O)cc1C(C)(C)c2ccc(O)cc2C</chem>

【 0 0 4 0 】

## 【化 15】

No.	化 合 物 例
B-69	
B-70	
B-71	
B-72	
B-73	
B-74	

【0041】

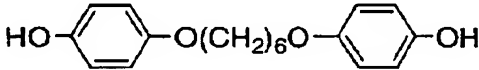
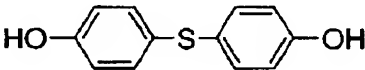
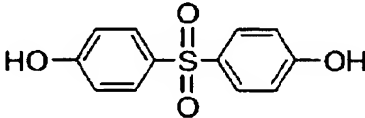
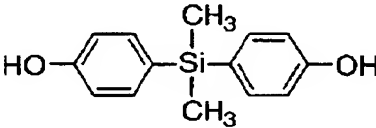


## 【化 16】

No.	化 合 物 例
B-75	
B-76	
B-77	
B-78	
B-79	
B-80	
B-81	

【0042】

## 【化 17】

No.	化 合 物 例
B-82	
B-83	
B-84	
B-85	

## 【0043】

これらのビスフェノールより、ヒドロキシメチル基を2個以上含有するポリヒドロキシメチルビスフェノール化合物を得る方法としては、例えばアルカリ条件下で上述のビスフェノール化合物類とアルデヒド類との縮合反応を挙げることができる。この縮合反応における上述のビスフェノール類とアルデヒド類の比率や反応系内のアルカリ条件、反応温度や、濃度等により、ビスフェノール分子1つあたりに結合するヒドロキシメチル基の比率を調整することが可能であるが、本発明ではビスフェノール分子1つあたり2個以上が必須であり、より好ましくは3個以上含まれることである。ここで、ヒドロキシメチル基の数が2つよりも少なければ、例えばヒドロキシメチル基による縮合反応が十分に進んでも、得られる硬化物は三次元架橋にはなっておらず、十分な硬度を得ることができないためである。ただし、本発明は、ポリヒドロキシメチル化ビスフェノールを得る手法

自体に制限を受けるものではない。

#### 【0044】

式(1)のビスフェノールユニットがメチレン結合を介してオリゴマー化してある化合物をポリヒドロキシメチル化した化合物の場合は、当初よりある程度分子量が高いため、ワニス状となり、成膜性が著しく向上すると共に、架橋密度を上げて高強度な膜を得易くなる。このようにメチレン結合を介してビスフェノールユニットをワニス状のオリゴマー化する方法としては、ビスフェノールユニットを酸性条件化でホルムアルデヒドと縮合させる方法や、アルカリ条件下でホルムアルデヒドと作用させてヒドロキシメチル化する反応過程で、すでにヒドロキシメチル化が起こった部位と未反応のフェノール基水酸基のオルト位やパラ位の水素原子との縮合反応を同時に進行させて、メチレン結合をビスフェノールユニットを繋ぐメチレン結合を形成させる方法が挙げられるが、本発明はこれらのワニス状オリゴマー化ビスフェノールを得る手段自体に制限されるものではない。

#### 【0045】

本発明の最表面層には、電荷の移動を滞り無く起こさせるため、電荷輸送材料を含有させる必要がある。この電荷輸送材料の構造は、上記のポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物との相溶性を鑑み、ヒドロキシ基で修飾されていることが好ましい。このヒドロキシ基は、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基あるいはフェノール性水酸基が適している。

#### 【0046】

ここで、電荷輸送材料を修飾するヒドロキシ基がヒドロキシアルキル基又はヒドロキシアルコキシ基の場合には、溶剤に対する溶解性も併せて向上させることができるため、最表面層中における電荷輸送能を高い状態に維持することが可能である。特に、これらのヒドロキシアルキル基やヒドロキシアルコキシ基のアルキル鎖における炭素原子数は、これらの電荷輸送材料を合成する上での操作性や溶解性から1～8が好ましく、更に好ましくは3～5である。

#### 【0047】

また、電荷輸送材料を修飾するヒドロキシ基がフェノール性水酸基の場合は、上述のポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物の縮合反応過程にお

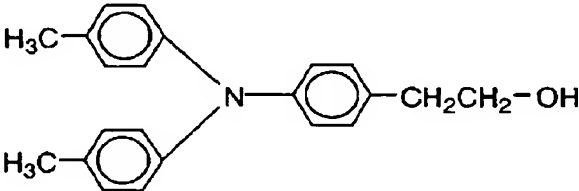
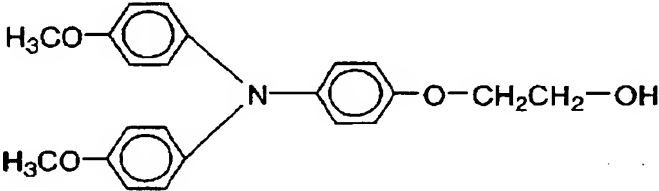
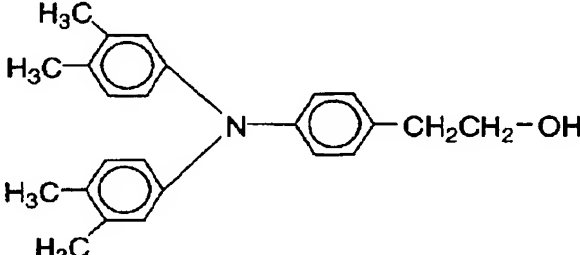
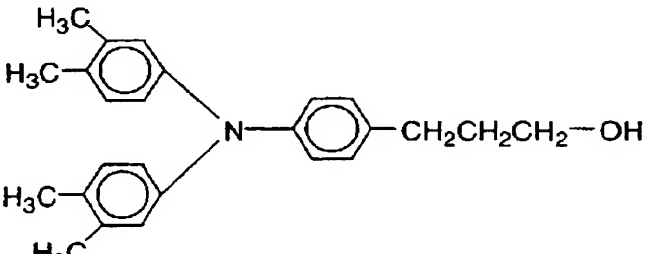
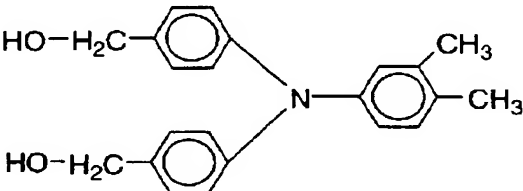
いて、フェノール性水酸基のオルト位若しくはパラ位の水素原子とも反応可能であるため、架橋反応がビスフェノール化合物及び電荷輸送材料の相手においても起こり、形成される最表面層の強度が更に向上するという相乗効果的特性を引き出すことが可能である。

【 0 0 4 8 】

以下に、本発明で用いることができるヒドロキシ基を含有する電荷輸送材料の具体例を例示するが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

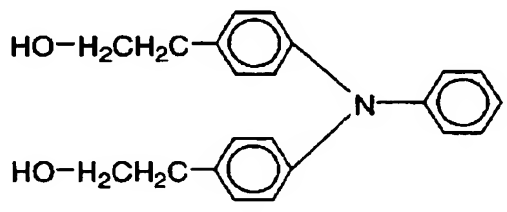
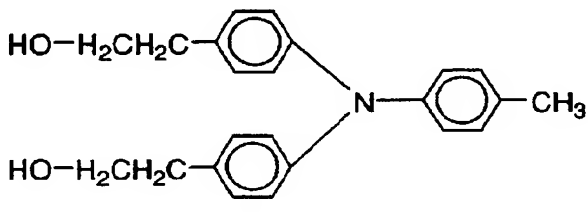
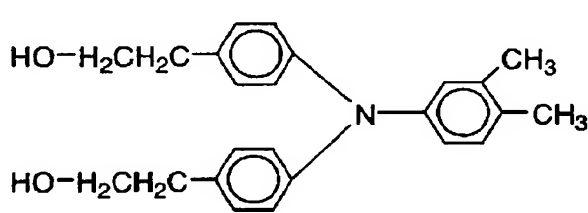
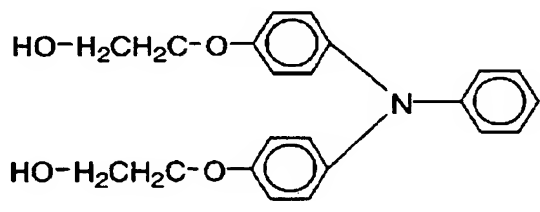
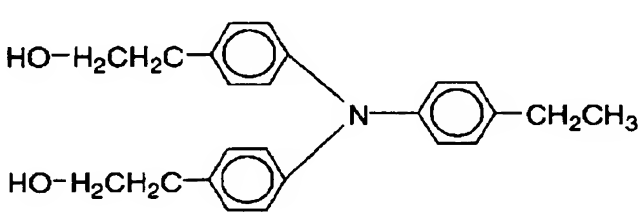
【 0 0 4 9 】

## 【化 18】

No.	化 合 物 例
1	
2	
3	
4	
5	

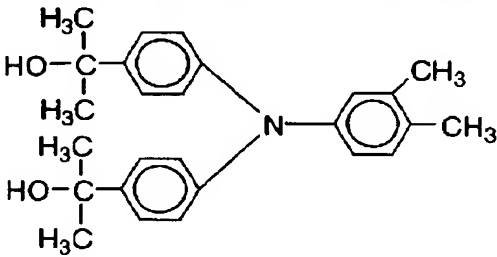
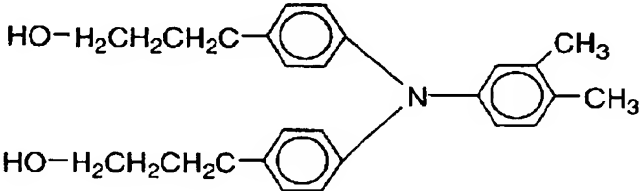
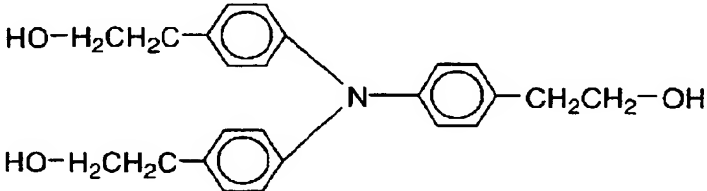
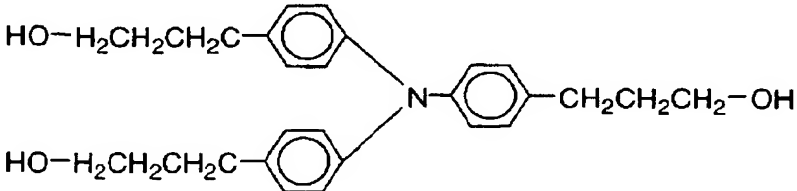
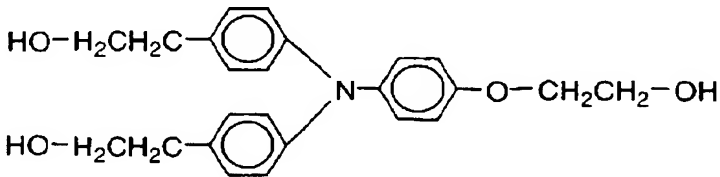
【0050】

## 【化19】

No.	化 合 物 例
6	
7	
8	
9	
10	

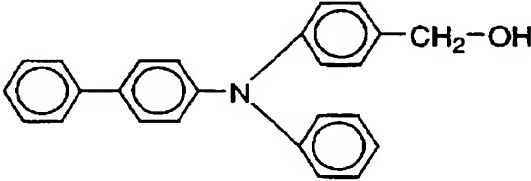
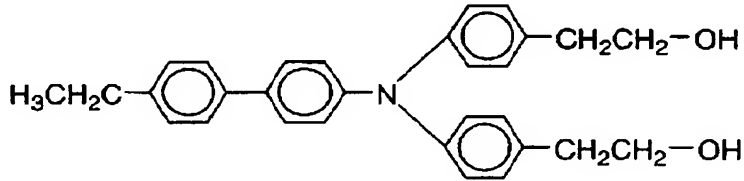
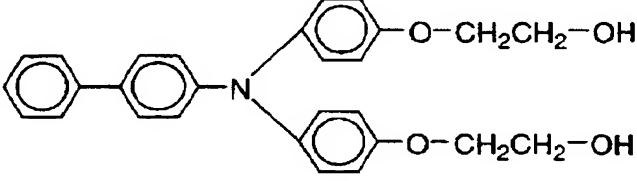
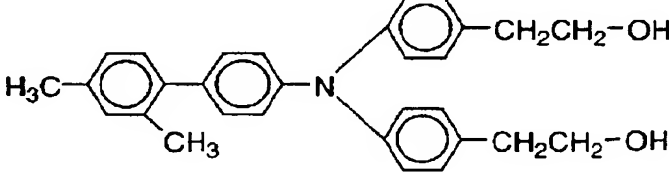
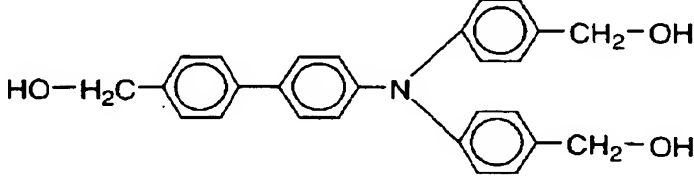
【0051】

## 【化 20】

No.	化 合 物 例
11	
12	
13	
14	
15	

## 【0052】

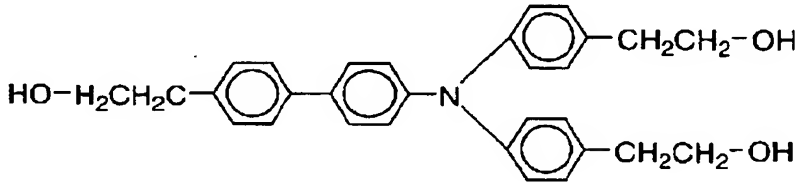
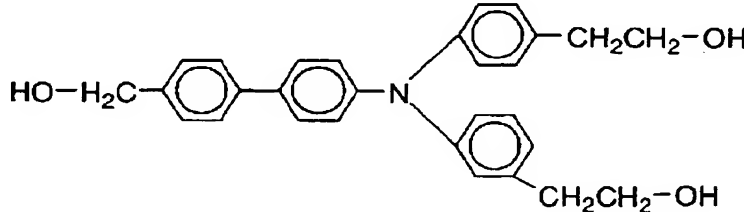
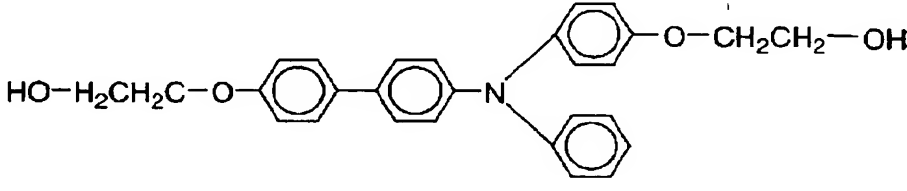
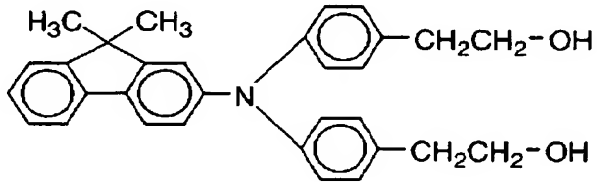
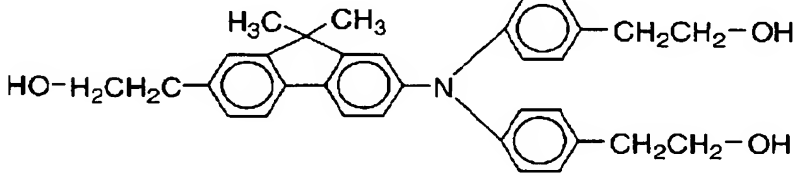
## 【化 2 1】

No.	化 合 物 例
16	
17	
18	
19	
20	

【0053】

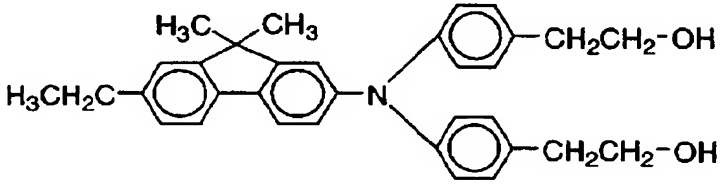
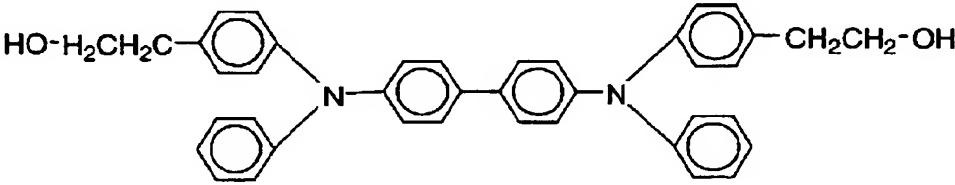
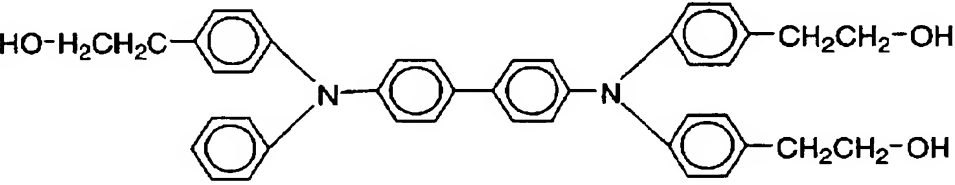
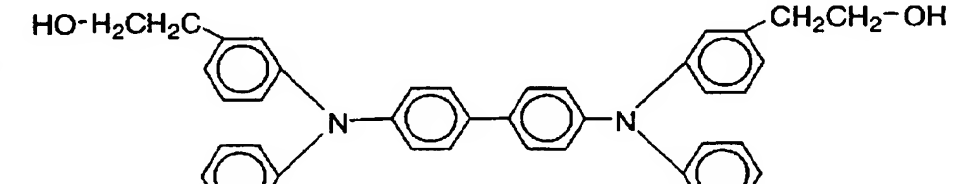
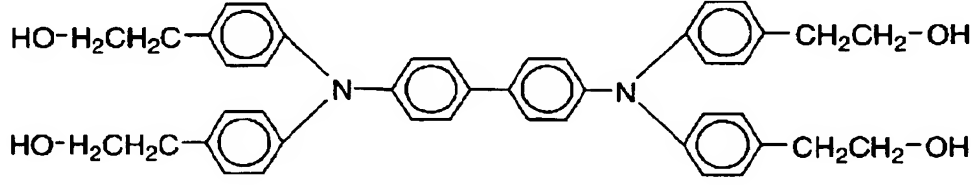


## 【化 2 2】

No.	化 合 物 例
21	
22	
23	
24	
25	

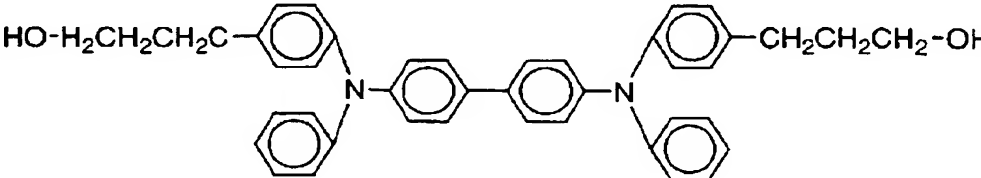
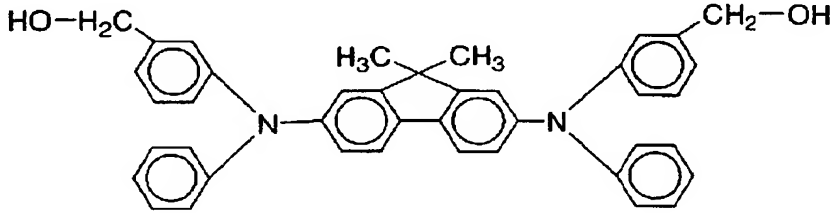
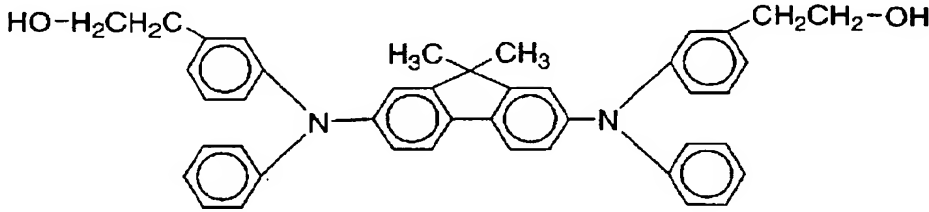
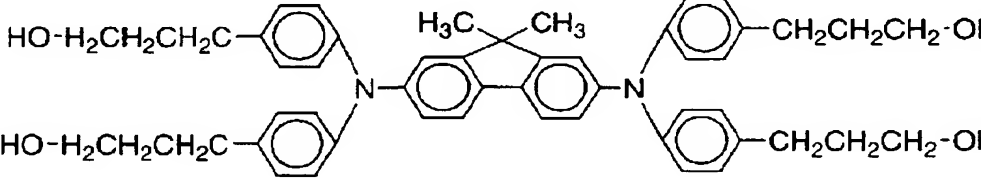
【0054】

## 【化 23】

No.	化 合 物 例
26	 <chem>CC(C)(C1=CC=C(C=C1)C(=CC=C2C=C(C=C2)C(=CC=C3C=C(C=C3)C(CO)CO)N3C4=CC=C(C=C4)C(CO)CO)C5=CC=C(C=C5)OCC)C6=CC=C(C=C6)OCC</chem>
27	 <chem>OCCc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)N(c4ccccc4)c5ccc(cc5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C(CO)CO</chem>
28	 <chem>OCCc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)N(c4ccccc4)c5ccc(cc5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C(CO)CO</chem>
29	 <chem>OCCc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)N(c4ccccc4)c5ccc(cc5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C(CO)CO</chem>
30	 <chem>OCCc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)N(c4ccccc4)c5ccc(cc5)C6=CC=C(C=C6)C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C(CO)CO</chem>

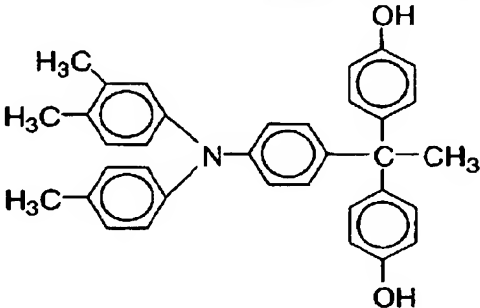
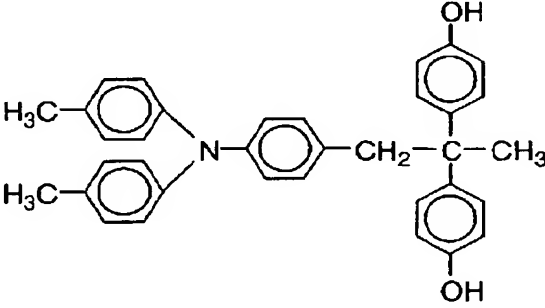
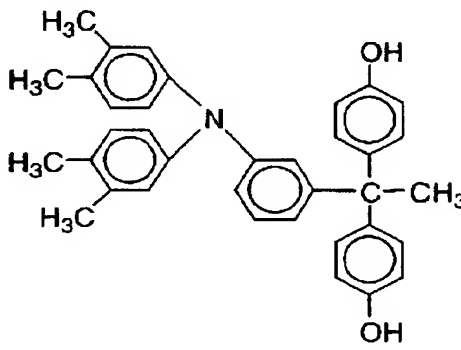
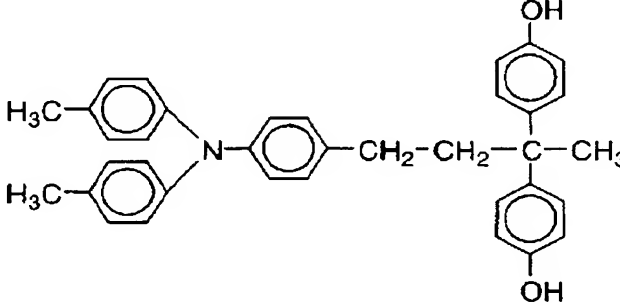
【0055】

## 【化 2 4】

No.	化 合 物 例
31	
32	
33	
34	

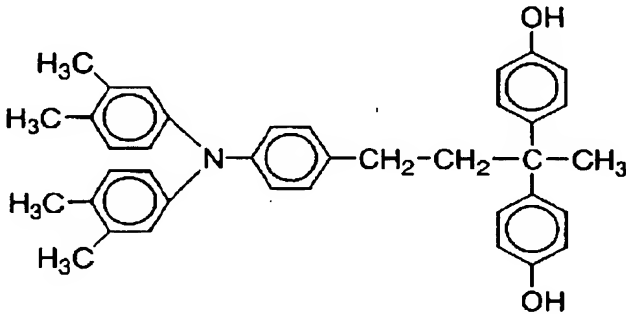
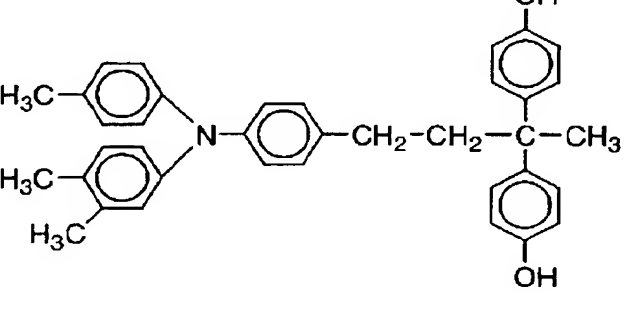
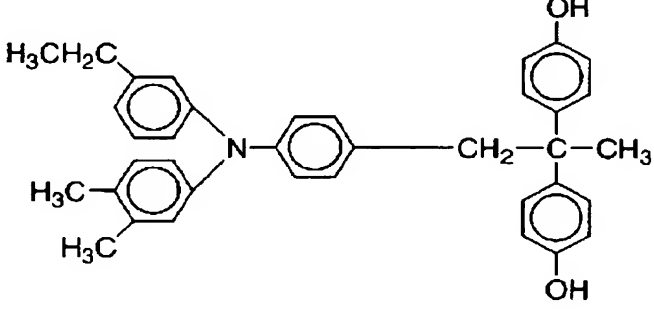
【 0 0 5 6 】

## 【化 25】

No.	化 合 物 例
35	
36	
37	
38	

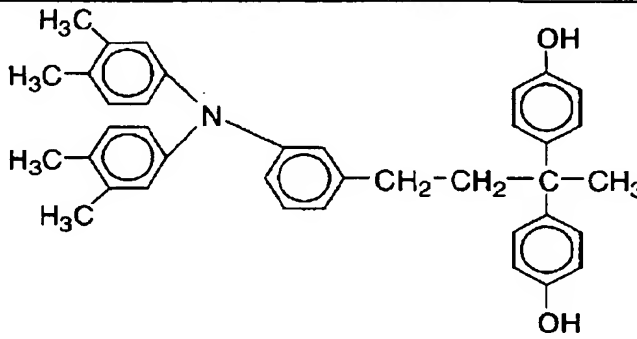
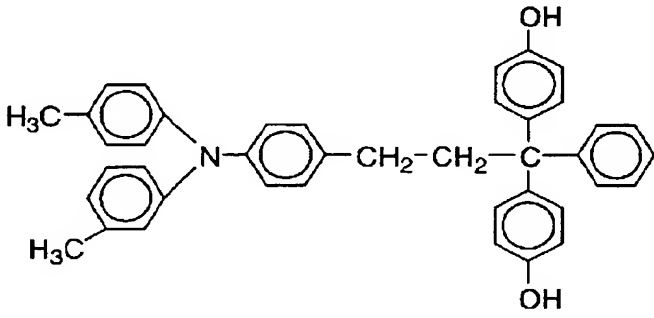
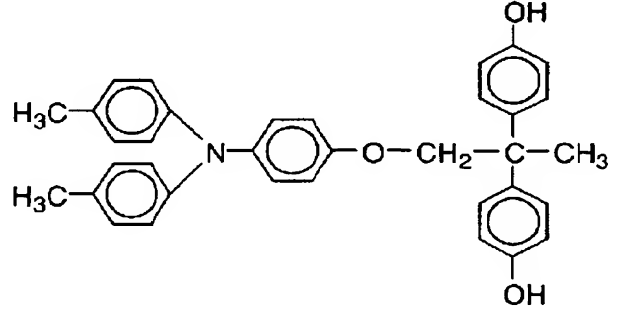
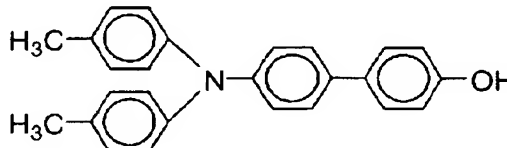
【0057】

## 【化 26】

No.	化 合 物 例
39	
40	
41	

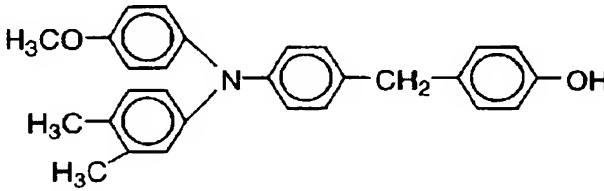
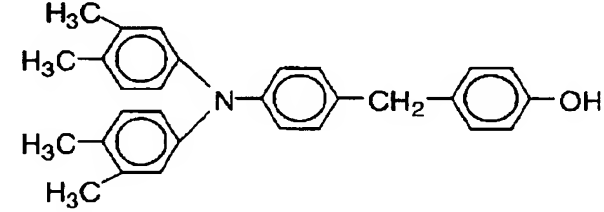
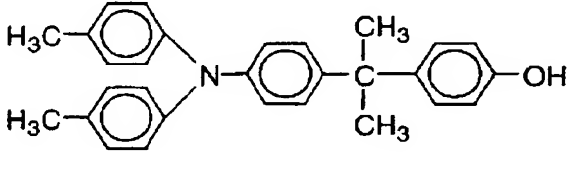
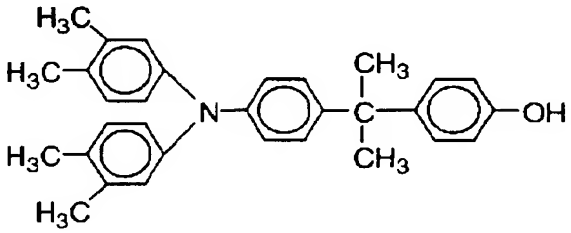
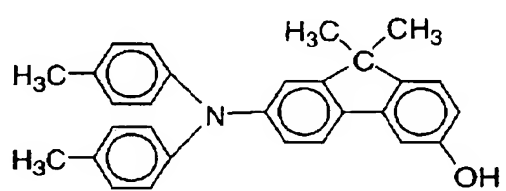
【0058】

## 【化 27】

No.	化 合 物 例
42	 <chem>CC(C)(c1ccc(O)cc1)CCc2ccccc2N(c3cc(C)c(C)c(C)c3)c4cc(C)c(C)c(C)c4</chem>
43	 <chem>CC(C)(c1ccc(O)cc1)CCc2ccccc2N(c3cc(C)c(C)c(C)c3)c4cc(C)c(C)c(C)c4</chem>
44	 <chem>CC(C)(c1ccc(O)cc1)CCOc2ccccc2N(c3cc(C)c(C)c(C)c3)c4cc(C)c(C)c(C)c4</chem>
45	 <chem>CC(C)(c1ccc(O)cc1)CCc2ccccc2N(c3cc(C)c(C)c(C)c3)c4cc(C)c(C)c(C)c4</chem>

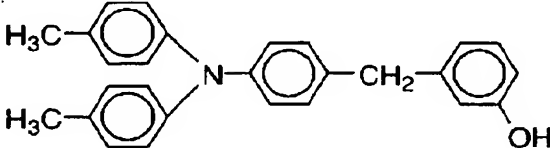
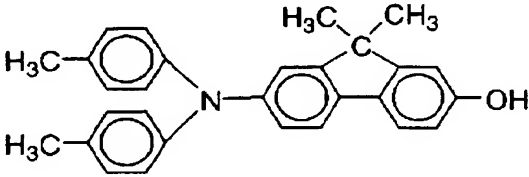
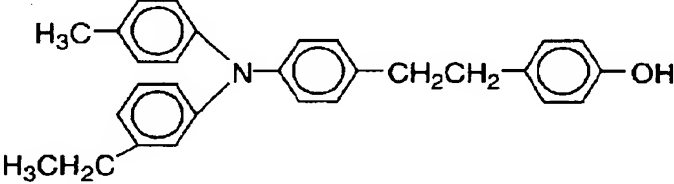
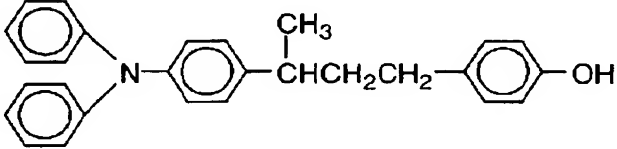
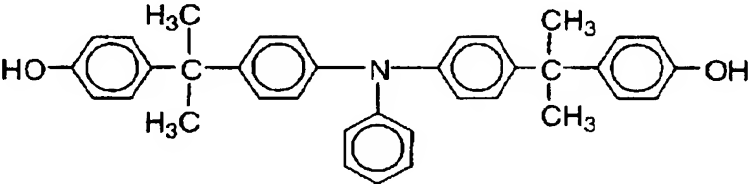
【0059】

## 【化 28】

No.	化 合 物 例
46	
47	
48	
49	
50	

【0060】

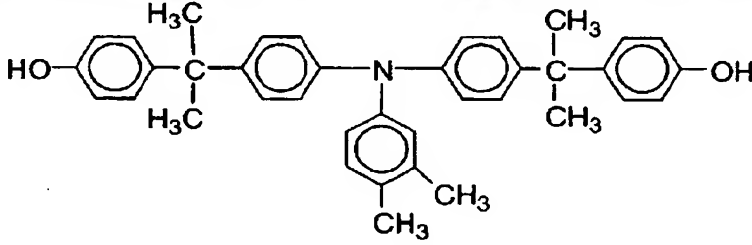
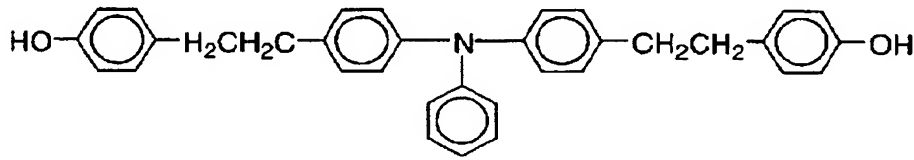
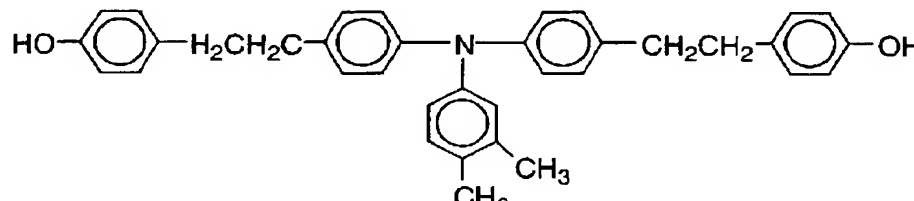
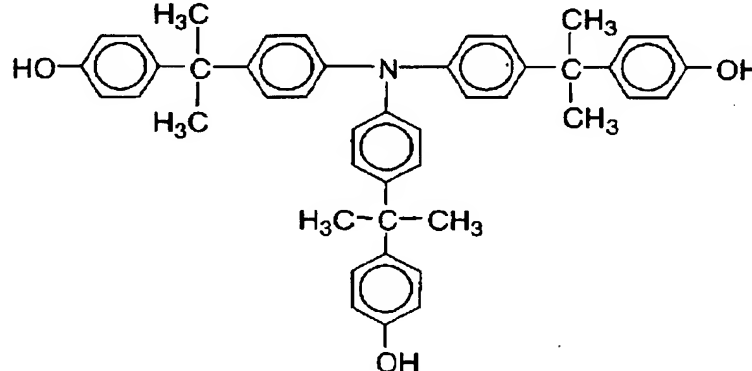
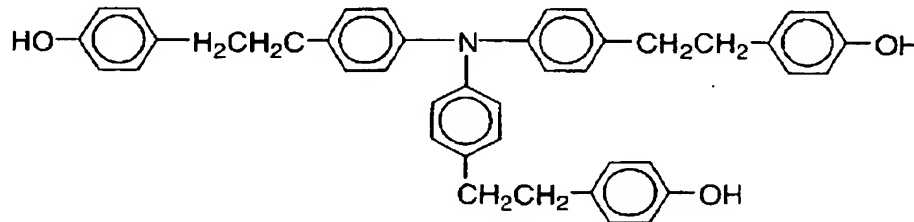
## 【化 29】

No.	化 合 物 例
51	
52	
53	
54	
55	

【0061】



## 【化 30】

No.	化 合 物 例
56	
57	
58	
59	
60	

## 【0062】

最表面層の塗工液を作製する溶剤としては、本発明のポリヒドロキシメチルビ

スフェノール化合物並びに電荷輸送材料を十分に溶解し、更に、最表面層の塗工液と接触する下層の電荷輸送層若しくは電荷発生層等に悪影響を与えない溶剤が好ましい。

#### 【0063】

従って、溶剤としては、メタノール、エタノール及び2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン及びメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン及びジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素類等が使用可能であり、更にこれらを混合して用いてもよい。これらの中でも本発明の形態に最も好適な溶剤は、メタノール、エタノール及び2-プロパノール等のアルコール類である。

#### 【0064】

従来、公知の電荷輸送材料は一般的にアルコール類の溶剤には不溶又は難溶であり、本発明のポリヒドロキシメチルビスフェノール化合物への均一な溶解は困難であるが、電荷輸送材料としてヒドロキシ基を含有する場合にはアルコール類を主成分とする溶剤に可溶であり、電荷輸送層等の下層に対する影響も少ない。

#### 【0065】

本発明の最表面層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法等の一般的な塗工方法を用いることができる。

#### 【0066】

本発明においては、前記最表面層中に、帯電時に発生するオゾンや $\text{NO}_x$ 等の活性物質の付着による表面層の劣化等を防止する目的で、酸化防止剤の添加材を加えてもよい。

#### 【0067】

次に、感光層について以下に説明する。

#### 【0068】

本発明の電子写真感光体は、主に積層構造を有することが好ましい。図1(a)

)の電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生層3、電荷輸送層2が順に設けており、更に本発明の硬化性電荷輸送型の最表面層1を設けている。また、図1(b)及び(c)の様に導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層5、更には干渉縞防止等を目的とする下引き層6を設けてもよい。また、図1(d)は導電性支持体4の上に電荷発生層3が順に設けており、更に直接電荷発生層3の上に本発明の硬化性電荷輸送型の最表面層1を設けている例である。

#### 【0069】

本発明の最表面層の膜厚は、電子写真感光体の層構成にも依存するが、薄過ぎると電子写真感光体の耐久性を損ない、厚過ぎると最表面層を設けたことによる残留電位が上昇するため、適度な厚さにする必要がある。具体的には図1の(a)、(b)及び(c)の様に電荷輸送層の上に本発明の最表面層を設ける場合は、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の範囲である。また、図1(d)の様に電荷発生層3の上に直接本発明の最表面層を設ける場合は、 $3\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $8\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0070】

導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス等を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子(例えば、カーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン及び銀粒子等)を適当なバインダーと共にプラスチックや紙に含浸した支持体、導電性バインダーを有するプラスチック等を用いることができる。

#### 【0071】

また、導電性支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ結着層(接着層)を設けることができる。結着層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護等のために形成される。結着層には、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリア

ミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン又は酸化アルミニウム等によって形成できる。結着層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0072】

本発明に用いられる電荷発生材料としては、(1) モノアゾ、ジスアゾ及びトリスアゾ等のアゾ系顔料、(2) 金属フタロシアニン及び非金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、(3) インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ系顔料、(4) ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミド等のペリレン系顔料、(5) アンスラキノン及びピレンキノン等の多環キノン系顔料、(6) スクワリリウム色素、(7) ピリリウム塩及びチアピリリウム塩類、(8) トリフェニルメタン系色素、(9) セレン、セレンーテルル及びアモルファスシリコン等の無機物質、(10) キナクリドン顔料、(11) アズレニウム塩顔料、(12) シアニン染料、(13) キサンテン色素、(14) キノンイミン色素、(15) スチリル色素、(16) 硫化カドミウム及び(17) 酸化亜鉛等が挙げられる。

#### 【0073】

電荷発生層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂及び塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独、混合あるいは共重合体ポリマーとして1種又は2種以上用いることができる。

#### 【0074】

電荷発生層用塗工液に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類及び芳香族化合物等が挙げられる。

#### 【0075】

電荷発生層 3 は、前記の電荷発生材料を 0.3～4 倍量の結着樹脂及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター又はロールミル等の方法で十分に分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に  $0.01\sim 1\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

#### 【0076】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤及び公知の電荷発生材料を必要に応じて添加することもできる。

#### 【0077】

用いられる電荷輸送材料としては、各種トリアリールアミン系化合物、各種ヒドラゾン系化合物、各種スチリル系化合物、各種スチルベン系化合物、各種ピラゾリン系化合物、各種オキサゾール系化合物、各種チアゾール系化合物及び各種トリアリールメタン系化合物等が挙げられる。

#### 【0078】

電荷輸送層 2 を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂及びジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

#### 【0079】

電荷輸送層 2 は一般的には前記の電荷輸送材料と結着樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送材料と結着樹脂との混合割合は、2:1～1:2 程度である。溶剤としては、アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステル類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホルム及び四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法及びスピナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は  $10^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$  が好ましく、より好ましくは  $20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度で、5分～5時間が好ましく、より好ましくは 10分～2時間の時

間で送風乾燥又は静止乾燥下で行うことができる。

#### 【0080】

電荷輸送層は、上述の電荷発生層と電氣的の接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これ等の電荷キャリアを保護層との界面まで輸送する機能を有している。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送する限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることができないが、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $7 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

#### 【0081】

更に、電荷輸送層中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤及び公知の電荷輸送材料を必要に応じて添加することもできる。

#### 【0082】

本発明では更に、この電荷輸送層の上に前記最表面層を塗布、硬化させて成膜することで完成される。

#### 【0083】

図2に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成を示す。

#### 【0084】

図2において、11はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸12を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体11は、回転過程において、一次帯電手段13によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された露光光14を受ける。こうして電子写真感光体11の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

#### 【0085】

形成された静電潜像は、次いで現像手段15によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体11と転写手段16との間に電子写真感光体11の回転と同期して取り出されて給送された転写材17に、電子写真感光体11の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段16により順次転写されていく。

## 【0086】

トナー画像の転写を受けた転写材 17 は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段 18 へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

## 【0087】

像転写後の電子写真感光体 11 の表面は、クリーニング手段 19 によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光 20 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段 13 が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

## 【0088】

本発明においては、上述の電子写真感光体 11、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 11 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 22 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 21 とすることができる。

## 【0089】

また、露光光 14 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

## 【0090】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRT プリンター、LED プリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも幅広く適用し得るものである。

## 【0091】

## 【実施例】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明の実施の形態はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

## 【0092】

## (実施例1)

長さ260.5mm、直径30mmのアルミニウムシリンダー（JIS A3003アルミニウム合金）を支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ製）の5質量%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.5 $\mu$ mの下引き層を形成した。

## 【0093】

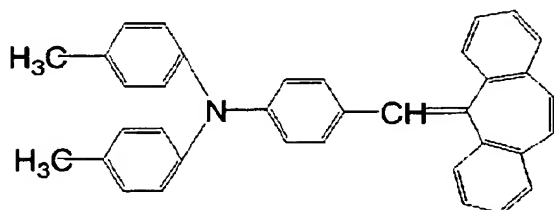
次に、電荷発生材料としてCuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $28.1^\circ$ に最も強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶3部とポリビニルブチラール2部をシクロヘキサノン100部に添加し、1mm $\phi$ ガラスビーズを用いたサンドミルで1時間分散し、これにメチルエチルケトン100部を加えて希釈して電荷発生層用塗料を調製し、上記下引き層上に、この電荷発生層用塗料を浸漬塗布し、90℃で10分間乾燥して、膜厚0.17 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

## 【0094】

次いで、下記式の電荷輸送材料化合物7.5部

## 【0095】

## 【化31】



及びビスフェノールZ型ポリカーボネート（商品名：Z-200、三菱ガス化学製）10部を、モノクロロベンゼン60部／ジクロロメタン20部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に浸漬塗布し、110℃で1時間熱風乾燥し、膜



厚が  $19\ \mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

#### 【0096】

次いで、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分として、例示化合物 B-3 で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物 10 部、及び例示化合物 12 で表される電荷輸送材料 7 部を溶剤としてエチルアルコール 40 部に溶解させて塗工液を作製し、前記電荷輸送層の上に浸漬塗布し、 $155^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱風乾燥し、膜厚が  $3\ \mu\text{m}$  の最表面層を設けた。ここで、最表面層の膜厚は、干渉膜厚計（大塚電子（株）製）を用いて行った。更に、この最表面層の塗工液の安定性は良好で温度  $23^{\circ}\text{C}$  / 湿度  $50\%\ \text{RH}$  の環境下で塗工液を 24 時間循環させておいても、特に液性に大きな変化は見られなかった。

#### 【0097】

電子写真特性の評価は、レーザービームプリンター（商品名：LBP-NX：キヤノン（株）製）の改造機に取り付けて行った。電子写真感度として、暗部電位が  $-700\ \text{V}$  になるように帯電設定をし、これに波長  $780\ \text{nm}$  のレーザー光を照射して  $-700\ \text{V}$  の電位を  $-200\ \text{V}$  まで下げるのに必要な光量を測定し感度とした。更に、 $20\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$  の光量を照射した場合の電位を残留電位  $V_r$  として測定した。更に、同様のレーザービームプリンターを用いて 10000 枚の耐久による削れ量の測定を行った。

#### 【0098】

（実施例 2）

実施例 1 において、以下の様にして設けた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0099】

即ち、電荷発生材料として  $\text{Cu K}\alpha$  特性 X 線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ ) の  $9.6^{\circ}$  及び  $27.2^{\circ}$  に強いピークを有する結晶型であるオキシチナニウムフタロシアニン顔料 4 部、ポリビニルブチラル樹脂 BX-1（積水化学（株）製）2 部及びシクロヘキサノン 110 部を、 $\phi 1\ \text{mm}$  ガラスビーズを用いてサンドミルで、4.5 時間分散した。その後、酢酸エチル 130 部で希釈

し電荷発生層用塗工液とした。上記塗工液を先の下引き層上に浸漬法で塗布し、膜厚が $0.18\text{ }\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0100】

(実施例3)

実施例1において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物B-5で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0101】

(実施例4)

実施例1において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物B-14で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0102】

(実施例5)

実施例1において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物B-30で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0103】

(実施例6)

実施例1において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物B-32で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0104】

(実施例7)

実施例1において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物B-3

9で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0105】

(実施例 8)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物 B-40で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0106】

(実施例 9)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物 B-58で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたビスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0107】

(実施例 10)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物 B-77で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0108】

(実施例 11)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を例示化合物 B-83で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルビスフェノール化合物に代えた以外は、全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0109】

(実施例 12～20)

実施例 5 において、最表面層中の電荷輸送材料を例示化合物 12 から、それぞれ順に例示化合物 4、14、17、30、31、35、38、48、55 に代えた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0110】

##### (実施例 21)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を、アルカリ条件下でビスフェノール：例示化合物 B-3 とホルムアルデヒドを作用させて得られた、ビスフェノール A がメチレン結合を介したオリゴマーのヒドロキシメチル基置換体であるワニス状の樹脂に代えた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0111】

##### (実施例 22 ~ 25)

実施例 1 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を、それぞれ、例示化合物 B-14、B-30、B-32、B-39 で示されるビスフェノールとホルムアルデヒドをアルカリ条件下で作用させて得られた、ビスフェノールがメチレン結合を介したオリゴマーのヒドロキシメチル基置換体であるワニス状の樹脂に代えた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0112】

##### (実施例 26)

実施例 5 において、最表面層の膜厚を 1  $\mu$ m に代えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0113】

##### (実施例 27)

実施例 5 において、最表面層の膜厚を 6  $\mu$ m に代えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0114】

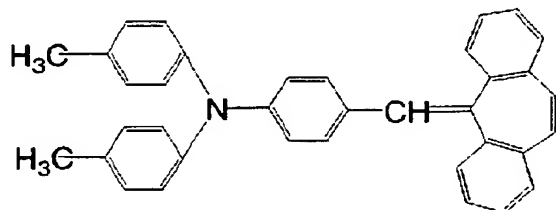
##### (実施例 28)

実施例 21 において、最表面層の結着樹脂プレポリマー成分を、アルカリ条件下でビスフェノール：例示化合物 B-65 とホルムアルデヒドを作用させて得ら

れた、ビスフェノールAがメチレン結合を介したオリゴマーのヒドロキシメチル基置換体であるワニス状の樹脂にし、電荷輸送材料を下記式で示される化合物に代え、溶剤としてエチルアルコールの代わりにメチルエチルケトンを用いた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

【0115】

【化32】



(実施例29)

長さ260.5mm、直径30mmのアルミニウムシリンダー（JIS A3003アルミニウム合金）を支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ製）の5質量%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.5 $\mu$ mの下引き層を形成した。

【0116】

次に、電荷発生材料としてCuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $28.1^\circ$ に最も強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶3部とポリビニルブチラール2部をシクロヘキサノン100部に添加し、1mm $\phi$ ガラスビーズを用いたサンドミルで1時間分散し、これにメチルエチルケトン100部を加えて希釈して電荷発生層用塗料を調製し、上記下引き層上に、この電荷発生層用塗料を浸漬塗布し、90 $^\circ$ Cで10分間乾燥して、膜厚が0.17 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0117】

次いで、例示化合物B-30で示されるビスフェノールのフェノール性水酸基のオルト位水素原子が全てヒドロキシメチル基で置換されたテトラキスヒドロキシメチルービスフェノール化合物10部、例示化合物12の電荷輸送材料7部をメチルエチルケトン40部に溶解させた塗布液を用いて、上記電荷発生層の上に塗布し155度で1時間加熱乾燥して17 $\mu$ mの電荷輸送層を設けた。

## 【0118】

(比較例 1)

実施例 1 において、最表面層を設けなかった以外は全て同様にして電子写真感光体を作製した。

## 【0119】

(比較例 2)

実施例 8 において、最表面層中の結着樹脂成分を例示化合物 B-38 に代えた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

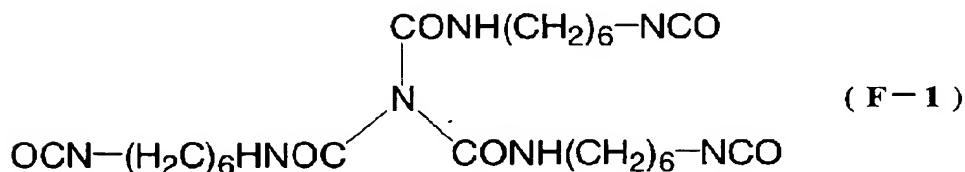
## 【0120】

(比較例 3)

実施例 1 において、下記式 (F-1) で示されるビュレット変性体溶液 (固形分 67 質量%) 5 部及び電荷輸送材料として例示化合物 C-1-16 をメチルエチルケトン 50 部に溶解して塗工液を調製し、電荷輸送層の上にスプレーコート法で塗布し、常温で 5 分間乾燥した後、155℃で 60 分間加熱乾燥し、膜厚が 3 μm の最表面層を形成した以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。この塗工液の混合比は [例示化合物 C-1-16 のヒドロキシ基の総モル数] : [下記式のイソシアネート基の総モル数] がおよそ 47 : 53 となるように調製した。

## 【0121】

【化 33】



## 【0122】

上記実施例及び比較例で作製した電子写真感光体及び最表面層塗工液の特性に関し、実施例 1 にて行った方法と、同じ方法で評価した結果を表 1 に示す。

## 【0123】

【表 1】

表 1

	ビス フェノール	樹脂 タイプ	CTM	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	残留 電位 ( $-\text{V}$ )	削れ量 ( $\mu\text{m}$ )	画像 評価	塗布液
実施例 1	B-3	テトラキス	12	3	0.42	60	0.30	良好	安定
2	B-3	テトラキス	12	3	0.48	98	0.30	良好	安定
3	B-5	テトラキス	12	3	0.36	44	0.32	良好	安定
4	B-14	テトラキス	12	3	0.32	30	0.33	良好	安定
5	B-30	テトラキス	12	3	0.34	35	0.31	良好	安定
6	B-32	テトラキス	12	3	0.34	36	0.30	良好	安定
7	B-39	テトラキス	12	3	0.41	39	0.30	良好	安定
8	B-40	テトラキス	12	3	0.41	39	0.30	良好	安定
9	B-58	ビス	12	3	0.40	48	0.51	良好	安定
10	B-77	テトラキス	12	3	0.59	55	0.29	良好	安定
11	B-83	テトラキス	12	3	0.64	88	0.31	良好	安定
12	B-30	テトラキス	4	3	0.30	30	0.43	良好	安定
13	B-30	テトラキス	14	3	0.34	37	0.30	良好	安定
14	B-30	テトラキス	17	3	0.30	31	0.46	良好	安定
15	B-30	テトラキス	30	3	0.31	31	0.40	良好	安定
16	B-30	テトラキス	31	3	0.29	29	0.35	良好	安定
17	B-30	テトラキス	35	3	0.37	36	0.29	良好	安定
18	B-30	テトラキス	38	3	0.35	30	0.30	良好	安定
19	B-30	テトラキス	48	3	0.36	38	0.33	良好	安定
20	B-30	テトラキス	55	3	0.31	32	0.24	良好	安定
21	B-3	オリゴマー	12	3	0.39	65	0.44	良好	安定
22	B-14	オリゴマー	12	3	0.29	34	0.35	良好	安定
23	B-30	オリゴマー	12	3	0.29	33	0.32	良好	安定
24	B-32	オリゴマー	12	3	0.30	32	0.32	良好	安定
25	B-39	オリゴマー	12	3	0.29	29	0.22	良好	安定
26	B-30	テトラキス	12	1	0.27	27	0.32	良好	安定
27	B-30	テトラキス	12	6	0.40	43	0.30	良好	安定
28	B-65	オリゴマー	—	3	0.41	48	0.55	良好	若干白化
29	B-30	テトラキス	12	17	0.55	82	0.36	良好	安定
比較例 1	—	—	—	—	0.25	15	10.2	カブリ	—
2	B-38	—	12	3	0.29	23	12.1	ボケ・ カブリ	安定
3	F-1	—	12	3	0.51	69	3.01	ボケ	ゲル化

【0124】

表1においては、最表面層の結着プレポリマーの基本骨格であるビスフェノールの例示番号、結着樹脂のタイプ（テトラキスヒドロキシメチル化の場合はテトラキス、ビスヒドロキシメチル化の場合はビスと記し、メチレン結合を介したオリゴマー状ワニスの場合はオリゴマーと記した）、最表面層に含有した電荷輸送材料（CTM）、最表面層の膜厚、各実施例、比較例の感度及び残留電位の測定

値、10000枚の耐久試験を行った後の表面層の削れ量、耐久試験後のプリント画像の画質及び最表面層を塗布するために作製した塗布溶液の安定性を示した。

#### 【0125】

##### 【発明の効果】

上述したように、本発明の最表面層を用いることで、耐摩耗性に優れ、傷等が発生しないだけの硬度を有し、なおかつ電子写真感光体本来の電荷輸送性を低下させないの最表面層を有する電子写真感光体を提供することが可能となった。更に、本発明の最表面層は、高い生産性で塗布することが可能であり、高耐久、高安定及び高画質である電子写真感光体の大量生産が可能となる。また、本発明は上記特性を有する電子写真感光体により構成されるプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することが可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の電子写真感光体の層構造の例を示す図である。


##### 【図2】

本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

##### 【符号の説明】

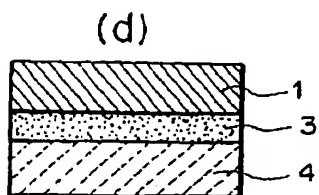
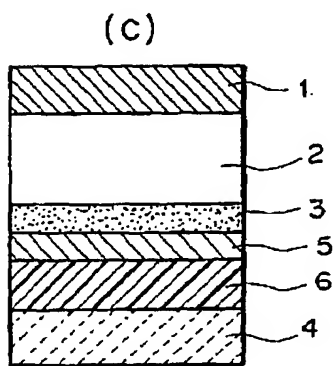
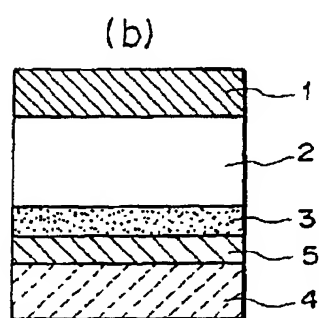
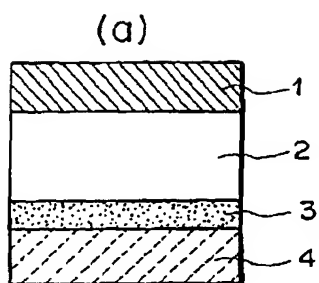
- 1 最表面層
- 2 電荷輸送層
- 3 電荷発生層
- 4 導電性支持体
- 5 結着層
- 6 下引き層
- 11 電子写真感光体
- 12 軸
- 13 帯電手段
- 14 露光光



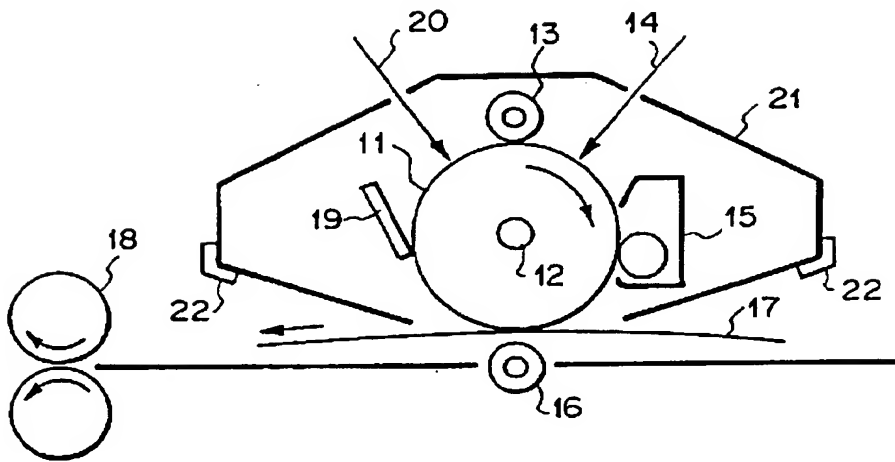
- 
- 1 5 現像手段
  - 1 6 転写手段
  - 1 7 転写材
  - 1 8 定着手段
  - 1 9 クリーニング手段
  - 2 0 前露光光
  - 2 1 プロセскарトリッジ
  - 2 2 案内手段

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化性触媒を加えることなく、耐摩耗性に優れ、傷等が発生しないだけの硬度を有し、かつ電子写真感光体本来の電荷輸送性を低下させない硬化型の最表面層を有し、なおかつ高い生産性で塗布することができる最表面層を有する電子写真感光体、上記特性を有する電子写真感光体により構成されるプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の最表面層が電荷輸送材料及びヒドロキシメチル基2個以上を有するポリヒドロキシメチル化されたビスフェノール化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 0 5 7 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社